



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup>:</b>  A01N 51/00	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 97/16971  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 15. Mai 1997 (15.05.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP96/04574  <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 22. Oktober 1996 (22.10.96)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 195 40 948.5      3. November 1995 (03.11.95)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> WIRTH, Wolfgang [DE/DE]; Montanusstrasse 15, D-51429 Bergisch Gladbach (DE). PRIESNITZ, Uwe [DE/DE]; Severinstrasse 60, D-42657 Solingen (DE). BARON, Gerhard [DE/DE]; Kurt-Schumacher-Ring 140, D-51377 Leverkusen (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, IL, JP, KR, KZ, LK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TR, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> INSECTICIDES  <b>(54) Bezeichnung:</b> INSEKTIZIDE MITTEL  <b>(57) Abstract</b>  The invention concerns insecticides containing agonists or antagonists of the nicotinerogenic acetyl choline receptors of insects, urea or urea derivatives and surface-active compounds.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die vorliegende Erfindung betrifft insektizide Mittel enthaltend Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren von Insekten, Harnstoff oder seine Derivate und oberflächenaktive Stoffe.		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Insektizide Mittel**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft, insektizide Mittel enthaltend Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren von Insekten, Harnstoff oder seine Derivate sowie oberflächenaktive Stoffe.

Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren von Insekten sind bekannt, z.B. aus den folgenden Publikationen:

10 Europäische Offenlegungsschriften Nr. 464 830, 428 941, 425 978, 386 565, 383 091, 375 907, 364 844, 315 826, 259 738, 254 859, 235 725, 212 600, 192 060, 163 855, 154 178, 136 636, 303 570, 302 833, 306 696, 189 972, 455 000, 135 956, 471 372, 302 389; Deutsche Offenlegungsschriften Nr. 3 639 877, 3 712 307; Japanische Offenlegungsschriften Nr. 03 220 176, 02 207 083, 63 307 857, 63 287 764, 03 246 283, 04 9371, 03 279 359, 15 03 255 072; US-Patentschriften Nr. 5 034 524, 4 948 798, 4 918 086, 5 039 686, 5 034 404; PCT-Anmeldungen Nr. WO 91/17 659, 91/4965; Französische Anmeldung Nr. 2 611 114; Brasilianische Anmeldung Nr. 88 03 621.

20 Auf die in diesen Publikationen beschriebenen Methoden, Verfahren, Formeln und Definitionen sowie auf die darin beschriebenen einzelnen Präparationen und Verbindungen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Mischungen von Insektiziden mit Ammoniumsalzen sind bekannt aus EP-A 664 081. Die Verträglichkeit sowie die Wirkung dieser Mischungen befriedigt nicht in jedem Fall.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind:

- 25 1. Insektizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt einer Mischung aus Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren von Insekten, Harnstoff oder seinen Derivaten sowie oberflächenaktiven Stoffen und gegebenenfalls weiteren Füllstoffen.
- 30 2. Verwendung von Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren bei Insekten, Harnstoff oder seinen

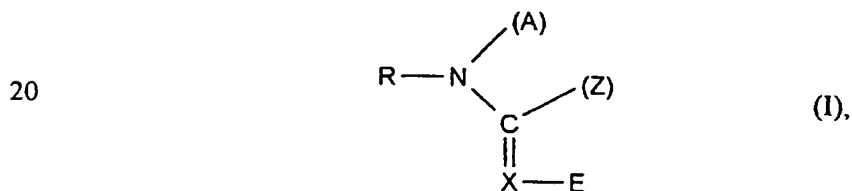
Derivaten sowie oberflächenaktiven Stoffen und gegebenenfalls weiteren Füllstoffen zur Bekämpfung von Insekten.

3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren bei Insekten, Harnstoff oder seinen Derivaten sowie oberflächenaktiven Stoffen und gegebenenfalls weiteren Füllstoffen auf Insekten und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
4. Verfahren zur Herstellung von insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten mit Harnstoff oder seinen Derivaten, Streck- und/oder Verdünnungsmitteln und oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

Wirkung und Pflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Mischungen sind hervorragend.

- 15 Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten werden z.T. unter dem Begriff Nitromethylene und damit verwandte Verbindungen zusammengefaßt.

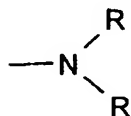
Diese Verbindungen lassen sich bevorzugt durch die allgemeine Formel (I) wiedergeben



in welcher

- R für Wasserstoff, gegebenenfalls substituierte Reste der Gruppe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl steht;

- A für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Wasserstoff, Acyl, Alkyl, Aryl steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem Rest Z verknüpft ist;
- E für einen elektronenziehenden Rest steht;
- 5 X für die Reste -CH= oder =N- steht, wobei der Rest -CH= anstelle des H-Atoms mit dem Rest Z verknüpft sein kann;
- Z für eine monofunktionelle Gruppe aus der Reihe Alkyl, -O-R, -S-R,



steht oder für eine bifunktionelle Gruppe steht, die mit dem

Rest A oder dem Rest X verknüpft ist.

- 10 Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, in welcher die Reste folgende Bedeutung haben:

R steht für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Heteroaryl, Heteroarylalkyl.

- 15 Als Acylreste seien genannt Formyl, Alkylcarbonyl, Arylcarbonyl, Alkylsulfonyl, Arylsulfonyl, (Alkyl-)-(Aryl-)-phosphoryl, die ihrerseits substituiert sein können.

Als Alkyl seien genannt C<sub>1-10</sub>-Alkyl, insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkyl, im einzelnen Methyl, Ethyl, i-Propyl, sec.- oder t-Butyl, die ihrerseits substituiert sein können.

- 20 Als Aryl seien genannt Phenyl, Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Als Aralkyl seien genannt Phenylmethyl, Phenethyl.

Als Heteroaryl seien genannt Heteroaryl mit bis zu 10 Ringatomen und N, O, S insbesondere N als Heteroatomen. Im einzelnen seien genannt Thiophenyl, Furyl, Thiazolyl, Imidazolyl, Pyridyl, Benzthiazolyl.

Als Heteroarylalkyl seien genannt Heteroarylmethyl, Heteroarylethyl mit bis zu 6 Ringatomen und N, O, S, insbesondere N als Heteroatomen.

Als Substituenten seien beispielhaft und vorzugsweise aufgeführt:

5 Alkyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl; Alkoxy mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Ethoxy, n- und i-Propyloxy und n-, i- und t-Butyloxy; Alkylthio mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylthio, Ethylthio, n- und i-Propylthio und n-, i- und t-Butylthio; Halogenalkyl  
10 mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise 1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Halogenatomen, wobei die Halogenatome gleich oder verschieden sind und als Halogenatome, vorzugsweise Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor stehen, wie Trifluormethyl; Hydroxy; Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom und Jod,  
15 insbesondere Fluor, Chlor und Brom; Cyano; Nitro; Amino; Monoalkyl- und Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen je Alkylgruppe, wie Methylamino, Methyl-ethyl-amino, n- und i-Propylamino und Methyl-n-butylamino; Carboxyl; Carbalkoxy mit vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3 Kohlenstoffatomen, wie Carbo-  
20 methoxy und Carboethoxy; Sulfo ( $-SO_3H$ ); Alkylsulfonyl mit vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl und Ethylsulfonyl; Arylsulfonyl mit vorzugsweise 6 oder 10 Arylkohlenstoffatomen, wie Phenylsulfonyl sowie Heteroarylamino und Heteroarylalkyl-  
amino wie Chlorpyridylamino und Chlorpyridylmethylamino.

25 A steht besonders bevorzugt für Wasserstoff sowie für gegebenenfalls substituierte Reste aus der Reihe Acyl, Alkyl, Aryl, die bevorzugt die bei R angegebenen Bedeutungen haben. A steht ferner für eine bifunktionelle Gruppe. Genannt sei gegebenenfalls substituiertes Alkyl mit 1-4, insbesondere 1-2 C-Atomen, wobei als Substituenten die weiter oben aufgezählten  
30 Substituenten genannt seien und wobei die Alkylengruppen durch Heteroatome aus der Reihe N, O, S unterbrochen sein können.

A und Z können gemeinsam mit den Atomen, an welche sie gebunden sind, einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Hetero-

5 atome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei Alkyl der N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Hexahydro-1,3,5-triazin, Morpholin genannt, die gegebenenfalls bevorzugt durch Methyl substituiert sein können.

10 E steht für einen elektronenziehenden Rest, wobei insbesondere  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ , Halogenalkylcarbonyl wie 1,5-Halogen- $\text{C}_{1-4}$ -carbonyl, insbesondere  $\text{COCF}_3$  genannt seien.

X steht für  $-\text{CH}=\text{}$  oder  $-\text{N}=\text{}$

15 Z steht für gegebenenfalls substituierte Reste Alkyl,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{NRR}$ , wobei R und die Substituenten bevorzugt die oben angegebene Bedeutung haben.

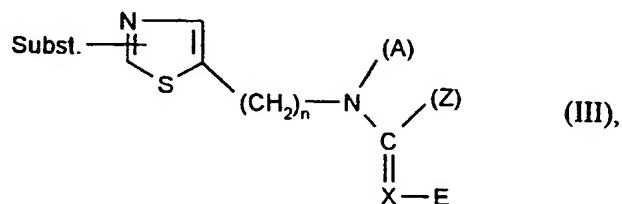
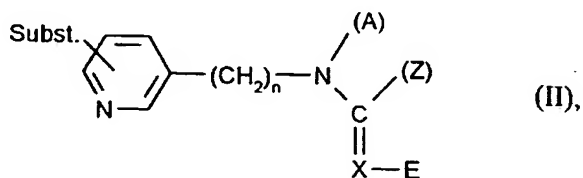
Z kann außer dem oben genannten Ring gemeinsam mit dem Atom, an

welches es gebunden ist und dem Rest  $\begin{array}{c} | \\ =\text{C}- \end{array}$

20 an der Stelle von X einen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen Ring bilden. Der heterocyclische Ring kann weitere 1 oder 2 gleiche oder verschiedene Heteroatome und/oder Heterogruppen enthalten. Als Heteroatome stehen vorzugsweise Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff und als Heterogruppen N-Alkyl, wobei die Alkyl oder N-Alkyl-Gruppe vorzugsweise 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2 Kohlenstoffatome enthält. Als Alkyl seien Methyl, Ethyl, n- und i-Propyl und n-, i- und t-Butyl genannt. Der  
25 heterocyclische Ring enthält 5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringglieder.

Als Beispiele für den heterocyclischen Ring seien Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Hexamethylenimin, Morpholin und N-Methylpiperazin genannt.

Als ganz besonders bevorzugt erfindungsgemäß verwendbare Verbindungen seien Verbindungen der allgemeinen Formeln (II) und (III) genannt:



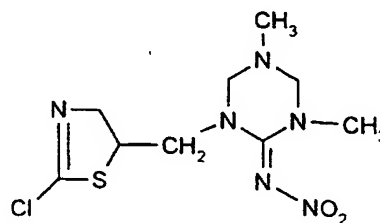
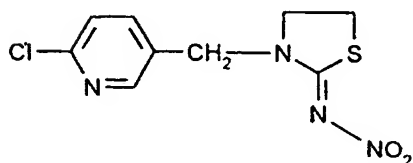
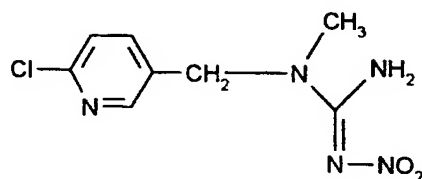
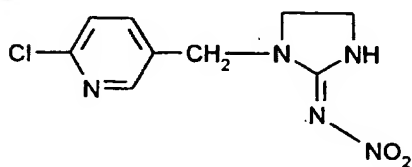
5 in welchen

n für 1 oder 2 steht,

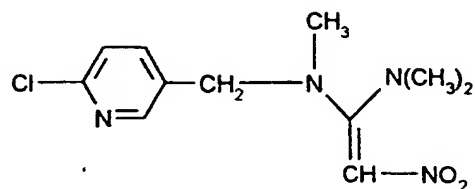
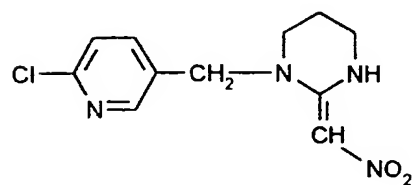
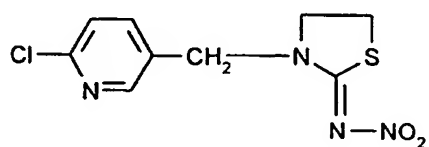
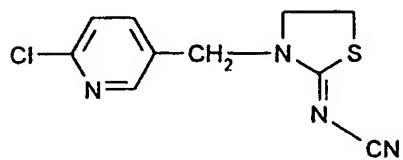
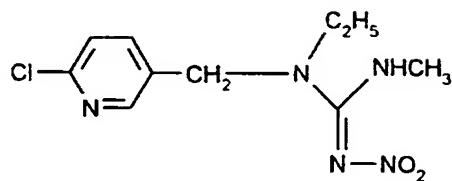
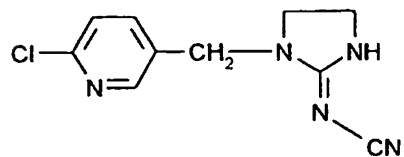
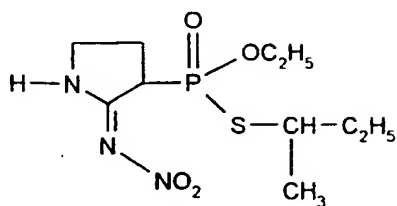
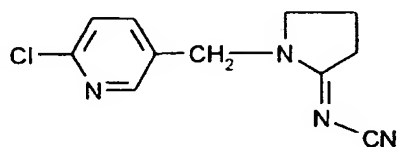
Subst. für einen der oben aufgeführten Substituenten, insbesondere für Halogen, ganz besonders für Chlor, steht,

A, Z, X und E die oben angegebenen Bedeutungen haben,

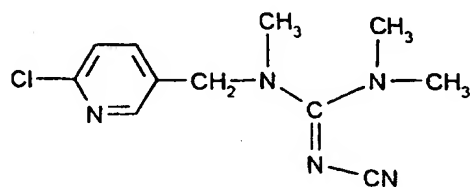
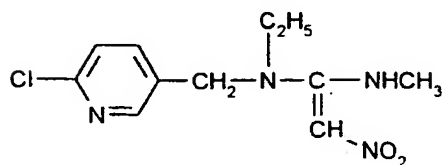
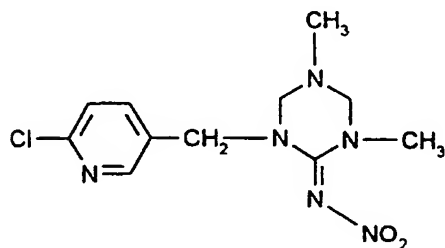
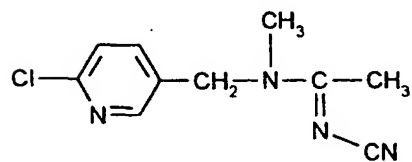
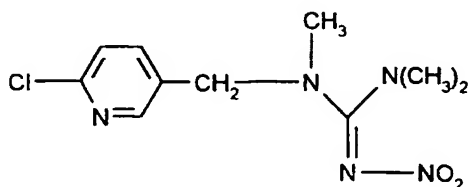
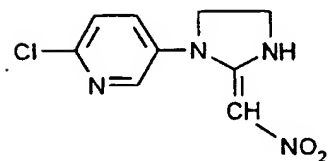
10 Im einzelnen seien folgende Verbindungen genannt:

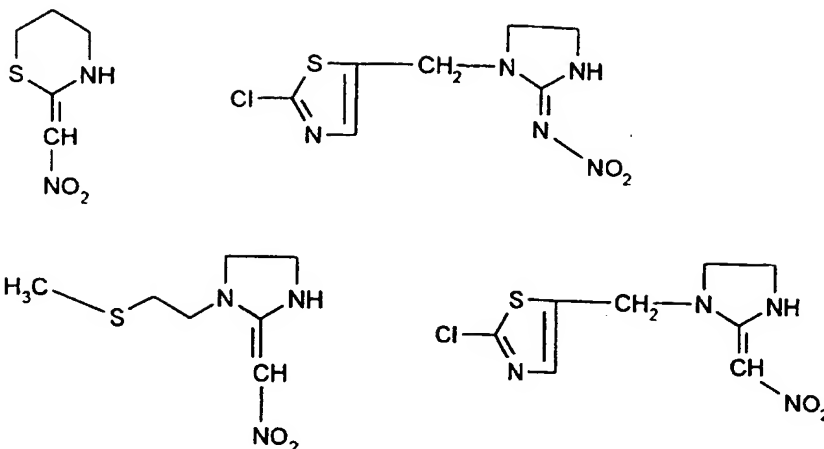






5





Als Harnstoffderivate seien genannt:

Harnstoff-Formaldehydkondensate, Crotonylidenharnstoff.

5 Besonders bevorzugt wird Harnstoff verwendet.

Als oberflächenaktive Mittel seien genannt:

Fettalkoholethoxylate, Fettaminethoxylate, Silikontenside.

Besonders bevorzugt wird verwendet:

10 Isotridecylalkohol-6-glykolether (Renex) 36, Tri(dimethylsiloxan)-polyglykolether (Silwet L 77, Tegopren 5840).

15 Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porecellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

- 5 Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

- 10 Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinae spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

- 15 Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

- 20 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

- 25 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*

- 5      *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Spodoptera exigua*,  
*Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera* spp.,  
*Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*,  
*Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*,  
*Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura*  
*fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

- 10      Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizophorthera dominica*,  
*Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica*  
*alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes*  
*chrysocephala*, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*,  
*Anthonomus* pp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*,  
*Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp.,  
*Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp.,  
15      *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes*  
spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra*  
*zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius*  
spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp..

- 20      Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp.,  
*Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*,  
*Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp.,  
*Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tanaus* spp., *Tannia* spp., *Bibio*  
*hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*,  
*Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

- 25      Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp..

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Lactrodectus mactans*.

Bevorzugt seien genannt kauend beißende Insekten, z.B. aus den Ordnungen  
Coleoptera oder Lepidoptera.

- 30      Die erfindungsgemäßen Mischungen können in ihren jeweiligen physikalischen  
und/oder chemischen Eigenschaften in übliche Formulierungen übergeführt wer-

den, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxy-methylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können noch weitere Wirkstoffe, wie Insektizide, Lockstoffe, Sterilantien, Akarizide, Nematizide, Fungizide, wachstumsregulierende Stoffe oder Herbizide enthalten. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten Agonisten und Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten in Konzentrationen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 25 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten Harnstoff oder seine Derivate in Konzentrationen von 99 bis 45 Gew.-%, bevorzugt von 95 bis 35 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Mischungen enthalten oberflächenaktive Stoffe in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 5 Gew.-%.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Agonsiten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von

Insekten in den Anwendungsformen kann von 0,0001 bis 1 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0016 und 0,1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise durch Spritzen, Vernebeln, Stäuben, Sprühen, Gießen.

- 5 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekalkten Unterlagen aus.

- 10 In den folgenden Beispielen wird als Vertreter eines Agonisten oder Antagonisten der nicotinergen Acetylcholinrezeptoren von Insekten die Verbindung mit dem common name Imidacloprid (1-(2-Chlor-5-pyridinyl-methyl)-2-nitroiminoimidazolidin) eingesetzt.

**Patentansprüche**

1. Insektizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt einer Mischung aus Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren von Insekten, Harnstoff oder seinen Derivaten sowie oberflächenaktiven Stoffen und gegebenenfalls weiteren Füllstoffen.  
5
2. Verwendung von Mischungen aus Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren bei Insekten, Harnstoff oder seinen Derivaten sowie oberflächenaktiven Stoffen und gegebenenfalls weiteren Füllstoffen zur Bekämpfung von Insekten.
- 10 3. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren bei Insekten, Harnstoff oder seinen Derivaten sowie oberflächenaktiven Stoffen und gegebenenfalls weiteren Füllstoffen auf Insekten und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von insektiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man Agonisten oder Antagonisten der nicotineren Acetylcholinrezeptoren von Insekten mit Harnstoff oder seinen Derivaten, Streck- und/oder Verdünnungsmitteln und oberflächenaktiven Stoffen vermischt.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC 1/EP 96/04574

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A01N51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 8210 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 82-18651E XP002026835 & JP,A,57 018 605 (KUMIAI CHEM IND KK) , 30 January 1982 see abstract	1-4
X	DE,A,44 12 833 (BAYER AG) 19 October 1995 see page 6, line 22	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*A\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 1997

Date of mailing of the international search report

12 -03- 1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC 1, EP 96/04574

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4412833 A	19-10-95	AU 2215295 A	10-11-95
		CA 2187800 A	26-10-95
		WO 9528370 A	26-10-95
		EP 0755370 A	29-01-97
		FI 964097 A	11-10-96
		NO 964285 A	09-10-96
		ZA 9503064 A	05-01-96
-----			

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC1/EP 96/04574

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 A01N51/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CENTRAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Section Ch, Week 8210 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C02, AN 82-18651E XP002026835 & JP,A,57 018 605 (KUMIAI CHEM IND KK) , 30.Januar 1982 siehe Zusammenfassung ---	1-4
X	DE,A,44 12 833 (BAYER AG) 19.Oktober 1995 siehe Seite 6, Zeile 22 -----	1-4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\* "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\* "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\* "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\* "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* "&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4.März 1997

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12 -03- 1997

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decorte, D

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/04574

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4412833 A	19-10-95	AU 2215295 A	10-11-95
		CA 2187800 A	26-10-95
		WO 9528370 A	26-10-95
		EP 0755370 A	29-01-97
		FI 964097 A	11-10-96
		NO 964285 A	09-10-96
		ZA 9503064 A	05-01-96
-----			